

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 842 954 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
20.05.1998 Patentblatt 1998/21

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08F 210/02**, C08F 2/00,  
C08F 4/38

(21) Anmeldenummer: 97118217.5

// (C08F210/02, 220:06)

(22) Anmeldetag: 21.10.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorität: 18.11.1996 DE 19647564

(71) Anmelder:

**BASF AKTIENGESELLSCHAFT**  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Deckers, Andreas, Dr.  
55234 Flomborn (DE)
- Schauss, Eckhard, Dr.  
67259 Heuchelheim (DE)
- Klimesch, Roger, Dr.  
64665 Alsbach-Hähnlein (DE)
- Weber, Wilhelm, Dr.  
67435 Neustadt (DE)

**(54) Verfahren zur Herstellung von Ethylen (Meth)acrylsäure-Copolymeren**

(57) Verfahren zur Herstellung von Copolymeren des Ethylens mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren bei Temperaturen von 50 bis 250°C und Drücken von 500 bis 5000 bar in gerührten Autoklaven mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis größer als 5 : 1, bei welchem man die Monomergemische in mindestens zwei Teilströmen in den Autoklaven einspeist, wobei der erste Teilstrom am Anfang des Autoklaven und ein zweiter Teilstrom an einer Position zwischen 25 und 50 % der Gesamtlänge vom Anfang entfernt in den Autoklaven eingeleitet wird und der Anteil der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren im ersten Teilstrom um 20 bis 90 % geringer ist als im Durchschnitt der weiteren Teilströme und mit dem ersten Teilstrom ein peroxidischer Polymerisationsinitiator mit einer niedrigeren Zerfallstemperatur oder eine Mischung peroxidischer Polymerisationsinitiatoren mit niedrigerer durchschnittlicher Zerfallstemperatur eingeleitet wird, als dies für die Initiatoren in den weiteren Teilströmen der Fall ist.

**EP 0 842 954 A1**

## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Copolymeren des Ethylens mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren bei Temperaturen von 50 bis 250°C und Drücken von 500 bis 5000 bar in gerührten Autoklaven mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis größer als 5 : 1.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Copolymere des Ethylens mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind sowie die Verwendung dieser Copolymeren in wässrigen Dispersionen, als Haftvermittler und als Klebstoff.

Copolymere des Ethylens mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere mit Acrylsäure, sind seit langem bekannt (vgl. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 15, S. 428). Derartige Copolymere lassen sich nach einer teilweisen Neutralisation mit Basen ohne Zusatz von Emulgatoren in Wasser dispergieren. Um eine gelpartikelfreie Dispersion in Wasser zu erreichen ist jedoch eine weitgehende Homogenität des Copolymers ohne ausgedehnte Homopolymerbereiche von Acrylsäure und Ethylen erforderlich. Diese Homogenität wird bei Polymerisationen in ungerührten Rohrreaktoren, wie sie beispielsweise in DE-A-42 19 129 beschrieben werden, nicht erreicht.

Copolymerisate des Ethylens mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, die in gerührten Autoklaven hergestellt werden, weisen in der Regel geringere Inhomogenitäten auf; die Homogenität bekannter derartiger Copolymerer läßt jedoch noch zu wünschen übrig.

In US-A-4 351 931 wird ein Copolymerisationsverfahren beschrieben, bei welchem die Homogenität durch sehr große Ethylen/Carbonsäure-Verhältnisse erreicht werden soll. Dieses Verfahren hat eine geringe Raum-Zeit-Ausbeute, da der weitaus größte Teil des Ethylens nicht umgesetzt wird und in den Reaktor zurückgeführt werden muß.

In EP-A-0 017 229 wird ein Copolymerisationsverfahren beschrieben, bei welchem die Reaktionstemperatur und der Reaktionsdruck in Abhängigkeit von den zur Einphasigkeit der Reaktionsmischung erforderlichen Prozeßparametern eingestellt werden. Dieses Copolymerisationsverfahren führt jedoch zu Copolymeren, die ebenfalls nicht gelpartikelfrei in Wasser dispergierbar sind.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren zu finden, welches die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist und zu Copolymeren führt, die sich gelpartikelfrei in Wasser dispergieren lassen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Copolymeren des Ethylens mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren bei Temperaturen von 50 bis 250°C und Drücken von 500 bis 5000 bar in gerührten Autoklaven mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis größer als 5 : 1, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Monomergemische in mindestens zwei Teilströmen in den Autoklaven einspeist, wobei der erste Teilstrom am Anfang des Autoklavenrohres und ein zweiter Teilstrom an einer Position zwischen 25 und 50 % der Gesamtlänge vom Anfang entfernt in den Autoklaven eingeleitet wird und der Anteil der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren im ersten Teilstrom um 20 bis 90 % geringer ist als im Durchschnitt der weiteren Teilströme und mit dem ersten Teilstrom ein peroxidischer Polymerisationsinitiator mit einer niedrigeren Zerfallstemperatur oder eine Mischung peroxidischer Polymerisationsinitiatoren mit niedrigerer durchschnittlicher Zerfallstemperatur eingeleitet wird, als dies für die Initiatoren in den weiteren Teilströmen der Fall ist.

Weiterhin wurden neue Copolymere gefunden, die nach diesem Verfahren erhältlich sind sowie die Verwendung dieser Copolymere in wässrigen Dispersionen, als Haftvermittler und als Klebstoff.

Die neben Ethylen als Comonomere in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren sind im allgemeinen kurzkettige Carbonsäuren mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen. Zu nennen sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Monoester dieser Dicarbonsäuren wie Monomethylmaleat, Monomethylfumarat, Monoethylmaleat und Monoethylfumarat, wobei besonders Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugte Comonomere darstellen.

Die Temperatur- und Druckbedingungen, unter denen das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, unterscheiden sich im allgemeinen nicht von bereits bekannten ähnlichen Copolymerisationsverfahren. So beträgt der Druck zwischen 500 und 5000 bar, vorzugsweise zwischen 1500 und 3000 bar. Die Reaktionstemperatur wird im allgemeinen konstant gehalten, die Copolymere mit den vorteilhaften Eigenschaften lassen sich ohne gezielt eingestellte Temperaturgradienten im Reaktor erhalten. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 50 und 250°C, vorzugsweise zwischen 150 und 250°C. Als vorteilhaft hat sich eine Vorwärmung der Monomergemische vor der Polymerisationszone auf 50 bis 100°C, insbesondere auf 70 bis 100°C erwiesen.

Als gerührte Autoklaven sollen druckfeste Polymerisationsgefäße verstanden werden, die mit einem Rührwerk ausgerüstet sind. Diese Autoklaven müssen für einen kontinuierlichen Prozeß ausgerüstet sein. Üblicherweise sind diese Autoklaven thermostatisierbar, insbesondere, um während der Polymerisationsphase die entstehende Polymerisationswärme abzuführen.

Erfindungsgemäß weisen die Autoklaven ein Länge/Durchmesser-Verhältnis von größer als 5 : 1, insbesondere von 10 : 1 bis 20 : 1, auf, wobei diese Maße jeweils die Innenmaße des Reaktors bezeichnen. Durch diese Geometrie ist es möglich, einerseits durch Rühren eine ausreichende Durchmischung der Monomeren zu gewährleisten und

andererseits ein Reaktionsprofil entlang der Längsachse des Reaktors aufzubauen. Dabei ist im ersten Teil naturgemäß wenig Copolymer anzutreffen, gleichzeitig ist der Carbonsäureanteil im Monomerengemisch unterdurchschnittlich. Zum Ende des Reaktors nimmt der Polymerisationsgrad und gleichzeitig der Carbonsäureanteil im Monomerengemisch zu.

Die Ausbildung des Reaktionsprofils, insbesondere hinsichtlich der Comonomerenanteile und der Initiatorverhältnisse, wird erfindungsgemäß durch die Einspeisung verschiedener Comonomerengemische und Initiatoren an verschiedenen Stellen des Reaktors erreicht. Am einfachsten und dennoch wirkungsvoll läßt sich das Verfahren so durchführen, daß man die Monomerengemische in zwei Teilstromen in den Autoklaven einspeist.

Der erste Teilstrom wird wie üblich am Anfang des Reaktors, d.h. am Eingangsende des Reaktors, eingespeist. Dieser Teilstrom enthält einen um 20 - 90 % geringeren Anteil an Carbonsäuremonomer als die weiteren Teilstrome in ihrem Durchschnitt, oder, im einfachsten Fall, als der zweite Teilstrom. Enthält also beispielsweise der zweite Teilstrom einen Carbonsäureanteil von 20 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Gemisches aus Carbonsäure und Ethylen, so weist der erste Teilstrom lediglich einen entsprechenden Carbonsäuremonomeranteil von 2 bis 16 mol-% auf.

Ein zweiter Teilstrom wird erfindungsgemäß an einer Position zwischen 25 und 50 % der Gesamtlänge des Reaktors vom Anfang entfernt in den Autoklaven eingeleitet, vorzugsweise an einer Position zwischen 30 und 45 % der Gesamtlänge vom Anfang entfernt. Werden weitere Teilstrome in den Reaktor eingeleitet, so können diese vorteilhaft über die Länge des Reaktors verteilt werden, wobei Teilstrome, die nach mehr als 60 % der Gesamtlänge eingespeist werden, in der Regel nicht mehr ausreichend durchpolymerisiert werden.

Gute Polymerisationsergebnisse und homogene Copolymere werden insbesondere dann erhalten, wenn der Ethylenstrom gleichmäßig auf die verschiedenen Teilstrome verteilt ist. Bei zwei Teilstromen sollte das Verhältnis der Ethylenströme in diesen Teilstromen beispielsweise zwischen 30 : 70 und 70 : 30, vorzugsweise zwischen 40 : 60 und 60 : 40 liegen.

Der über alle Teilstrome gemittelte Carbonsäuremonomeranteil liegt zwischen 2 und 25 mol-%, vorzugsweise zwischen 5 und 15 mol-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge aus Carbonsäure und Ethylen.

Neben der getrennten Einspeisung von unterschiedlichen Comonomerengemisch-Teilstromen an verschiedenen Positionen des Reaktors wird das angestrebte Ziel der guten Copolymerhomogenität durch den Einsatz unterschiedlicher Initiatoren bzw. Initiatorenmischungen in diesen Teilstromen erreicht. Dabei werden die peroxidischen Initiatoren, die thermisch in Radikale zerfallen können, so gewählt, daß die Radikalbildung im ersten Teilstrom größer ist als im zweiten oder in den weiteren Teilstromen. Auf diese Weise erreicht man eine vergrößerte Aktivierungswahrscheinlichkeit für das trägere Comonomere Ethylen und damit die Bildung eines geringeren Anteils von Carbonsäurehomopolymerbereichen in der Anfangszone des Reaktors. Diese gesteigerte Radikalbildung am Anfang des Reaktors kann entweder durch einen Initiator mit geringerer Zerfallstemperatur oder durch ein Gemisch zweier oder mehrerer Initiatoren mit einer durchschnittlich geringeren Zerfallstemperatur erreicht werden, als dies für die Initiatoren in den weiteren Teilstromen der Fall ist.

Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß mit den Teilstromen Mischungen zweier peroxidischer Polymerisationsinitiatoren I und II eingespeist werden, wobei der Initiator I eine Zerfallstemperatur von  $<140^{\circ}\text{C}$  und der Initiator II eine Zerfallstemperatur von  $>150^{\circ}\text{C}$  aufweist und das Molverhältnis der Initiatoren I : II im ersten Teilstrom zwischen 6 : 1 und 2 : 1 und in den weiteren Teilstromen zwischen 1 : 1 und 1 : 4 beträgt.

Als peroxidische Polymerisationsinitiatoren I kommen neben weiteren mit ähnlicher Zerfallstemperatur beispielsweise t-Butylperoxypivalat, t-Butylperoxyisobutyrat, t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, t-Butylperoxydiethylacetat, t-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, Bis(3,5,5-trimethylhexanoyl)peroxid, t-Amyl-peroxypivalat, t-Butylperoxyneodecanoat, Dibutylperoxydicarbonat, Bis(2-ethylhexyl)-peroxydicarbonat, t-Amylperoxyneodecanoat, 2,4,4-Trimethylpentyl-2-peroxyneodecanoat, Cumylperoxyneodecanoat und Diisobutanoylperoxid.

Als peroxidische Polymerisationsinitiatoren II kommen beispielsweise 1,1-Bis(t-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(t-butylperoxy)butan, t-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, t-Butylperoxyisopropylcarbonat, t-Butylperoxy-acetat, t-Butylperoxybenzoat, 2,5-Bis(t-butylperoxy)-2,5-Dimethylhexan, t-Butylcumylperoxid, Di-t-butylperoxid und 2,5-Bis(t-butylperoxy)-2,5-dimethyl-3-hexin in Betracht.

Als Zerfallstemperatur wird dabei die Temperatur bezeichnet, bei der innerhalb einer Minute 50 % der Moleküle in Radikale zerfallen.

Wie bei üblichen Copolymerisationsverfahren von Ethylen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren kann das Molekulargewicht der Copolymerisate durch Zugabe von Reglersubstanzen beeinflusst werden. Als Regler kommen alle üblichen Regler, z.B. Kohlenwasserstoffe wie Propan, Propen und Buten, Ketone wie Aceton und Methylethylketon, Aldehyde wie Propionaldehyd sowie Wasserstoff in Betracht. Besonders geeignet sind Propionaldehyd, Propen und Buten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Copolymere weisen bemerkenswerte Eigenschaften auf. So zeigen sie beispielsweise eine ausgeprägte Gleichverteilung der Carbonsäuremonomereinheiten. Durch diese

Gleichverteilung und den vernachlässigbaren Anteil von Carbonsäure- oder Ethylenclustern treten kaum kristalline Bereiche auf. Die Copolymere lassen sich nach Teilneutralisation, z.B. mit Ammoniak oder KOH, vollkommen gelpartikelfrei in Wasser dispergieren. Diese Dispersionen zeigen eine ausgezeichnete Lichtdurchlässigkeit. Aus diesen Gründen ist eine Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymeren in wässrigen Dispersionen besonders vorteilhaft.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate haben im allgemeinen Schmelzindices von 0,1 bis 50 g/10 min, insbesondere von 5 bis 20 g/10 min, gemessen nach DIN 53 735 bei 160°C und 0,36 kp.

Aufgrund ihrer wechselnden hydrophilen und hydrophoben Bereiche eignen sich die erfindungsgemäßen Copolymere weiterhin als Haftvermittler, beispielsweise für die Beschichtung von Stahlrohren. Die Copolymere weisen eine ausgezeichnete Haftung auf Metalloberflächen auf. Mit den Copolymeren beschichtete Metalloberflächen lassen sich anschließend besonders gut mit Lacken oder Kunststoffschichten überziehen.

Weiterhin finden die erfindungsgemäßen Copolymere Verwendung zur Beschichtung von Papier sowie zur Beschichtung von Düngemittelgranulaten. Mit den erfindungsgemäßen Copolymeren lassen sich derartige Granulate in einer Weise beschichten, daß eine langsame Freisetzung des Düngemittels erreicht wird. Solche "Slow-Release"-Formen von Düngemitteln ermöglichen oft eine bessere Ausnutzung des Düngemittels und ein geringeres Auswaschen des Düngemittels in das Grundwasser.

#### Beispiele

#### Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Copolymerisate

Die Copolymerisationen wurden in einem 35 l-Stahlautoklaven mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 15 durchgeführt. Die Comonomerengemische wurden in zwei Teilströmen am Anfang des Autoklaven und nach 45 % der Autoklavenlänge, vom Anfang an gemessen, eingetragen. Der Ethylenstrom in den Teilströmen war gleich (Gesamte-  
thylendurchsatz 1400 kg/h), variiert wurden die Acrylsäureanteile und die Peroxidinitiator-Verhältnisse. Als Peroxid I wurde t-Butylperoxypivalat, als Peroxid II t-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat eingesetzt. Acrylsäure wurde in den gewünschten Mengen zu Ethylen, welches auf 230 bar vorverdichtet worden war, zudosiert und in getrennten Verdichtern auf einen Enddruck von 2300 bar verdichtet. Außerdem enthielten alle Teilströme 1000 ppm Propionaldehyd. Die Gemische wurden auf 100°C vorgewärmt und in den Reaktor eingespeist. Unmittelbar an den Reaktoreingängen wurden die Initiatorgemische in den in der Tabelle angegebenen Molverhältnissen zugegeben. Durch Kühlung des Autoklaven mit heißem Wasser wurde die Reaktionstemperatur auf 230°C gehalten. Nach Durchlaufen des Autoklaven wurde das Reaktionsgemisch zweistufig entspannt und mithilfe eines Extruders ausgetragen. Nichtumgesetztes Ethylen wurde in den Prozeß zurückgeführt.

Die Ergebnisse zeigt die nachfolgende Tabelle.

Bsp.	1. Teilstrom			2. Teilstrom			Lichtdurchlässigkeit [%] <sup>5)</sup>
	I/II <sup>1)</sup>	ppm (I+II) <sup>2)</sup>	AS % <sup>3)</sup>	I/II <sup>1)</sup>	ppm (I+II) <sup>2)</sup>	AS % <sup>3)</sup>	
1	4 : 1	40	3	1 : 1	30	7	85
2	4 : 1	40	3	1 : 3	30	7	81
3	4 : 1	35	4	1 : 1	39	6	79
V <sup>4)</sup>	4 : 1	32	5	1 : 1	37	5	21

<sup>1)</sup> Molverhältnis der Peroxidinitiatoren I und II.

<sup>2)</sup> Gesamtkonzentration der Peroxidinitiatoren I und II.

<sup>3)</sup> Mol-% Acrylsäure, bezogen auf die Gesamtmenge von Acrylsäure und Ethylen.

<sup>4)</sup> Nichterfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel, gleicher AS-Anteil in beiden Teilströmen.

<sup>5)</sup> Zur Messung der Lichtdurchlässigkeit wurden 25 g Polymer mit 71,32 g Wasser versetzt und mit 3,68 g 25 gew.-%iger Ammoniaklösung teilneutralisiert. Das Gemisch wurde 15 min bei 4 bis 5 bar auf 140°C erhitzt und nach Abkühlen mit Wasser 1 : 100 verdünnt. Die Lichtdurchlässigkeit wurde photometrisch bei einer Lichtwellenlänge von 533 nm gemessen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Copolymeren des Ethylens mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren bei Temperaturen

von 50 bis 250°C und Drücken von 500 bis 5000 bar in gerührten Autoklaven mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis größer als 5 : 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomergemische in mindestens zwei Teilströmen in den Autoklaven einspeist, wobei der erste Teilstrom am Anfang des Autoklaven und ein zweiter Teilstrom an einer Position zwischen 25 und 50 % der Gesamtlänge vom Anfang entfernt in den Autoklaven eingeleitet wird und der Anteil der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren im ersten Teilstrom um 20 bis 90 % geringer ist als im Durchschnitt der weiteren Teilströme und mit dem ersten Teilstrom ein peroxidischer Polymerisationsinitiator mit einer niedrigeren Zersetzungstemperatur oder eine Mischung peroxidischer Polymerisationsinitiatoren mit niedrigerer durchschnittlicher Zersetzungstemperatur eingeleitet wird, als dies für die Initiatoren in den weiteren Teilströmen der Fall ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Drücken zwischen 1500 und 3000 bar durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Temperaturen zwischen 150 und 250°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem Autoklaven mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 10 : 1 bis 20 : 1 durchgeführt wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomergemische in zwei Teilströmen in den Autoklaven einspeist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mit den Teilströmen Mischungen zweier peroxidischer Polymerisationsinitiatoren I und II eingespeist werden, wobei der Initiator I eine Zersetzungstemperatur von <140°C und der Initiator II eine Zersetzungstemperatur von >150°C aufweist und das Molverhältnis der Initiatoren I : II im ersten Teilstrom zwischen 6 : 1 und 2 : 1 und in den weiteren Teilströmen zwischen 1 : 1 und 1 : 4 beträgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren Acrylsäure oder Methacrylsäure einsetzt.
8. Copolymere des Ethylens mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.
9. Verwendung von Copolymeren gemäß Anspruch 8 in wässrigen Dispersionen.
10. Verwendung von Copolymeren gemäß Anspruch 8 als Haftvermittler.
11. Verwendung von Copolymeren gemäß Anspruch 8 zur Beschichtung von Papier.
12. Verwendung von Copolymeren gemäß Anspruch 8 zur Beschichtung von Düngemittelgranulaten.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 11 8217

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE 34 04 742 A (BASF AG)	1-5.8	C08F210/02
Y	* das ganze Dokument *	1-12	C08F2/00
	---		C08F4/38
Y	DE 31 41 507 A (BASF AG)	1-12	/(C08F210/02, C08F220:06)
	* Seite 6, Zeile 30 - Seite 9, Zeile 6: Ansprüche *		
	---		
D, Y	US 4 351 931 A (ARMITAGE JOHN B)	1-12	
	* Spalte 3, Zeile 33 - Spalte 9, Zeile 26: Ansprüche *		
	---		
A	EP 0 394 794 A (BASF AG)	1-12	
	* Ansprüche *		
	-----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20. Februar 1998	Patent Kaumann, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503/03 A2 (P44:200)